



Deutsche Kl.: 22 g - 7/02
39 b5 - 45/04

Auslegeschrift 1 293 367

Aktenzeichen: P 12 93 367.4 - 43 (G 29898)

Anmeldetag: 20. Juni 1960

Auslegetag: 24. April 1969

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 23. Juni 1959

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 822192

Bezeichnung: Hitzehärtende, pulverförmige Überzugsmittel

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: General Electric Company, Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Licht, Dipl.-Ing. Martin, Patentanwalt, 8000 München

Als Erfinder benannt: Flowers, Ralph Grant, Pittsfield, Mass.; Butt, William Henry, East Chatham, N. Y.; Howe, John Gaylord, Windsor, Mass. (V. St. A.)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 962 010

Der Plastverarbeiter, März 1958, S. 86

OE-PS 203 115

FR-PS 1 177 484

US-PS 2 842 459

DT 1 293 367

Die Erfindung betrifft hitzehärtende, pulverförmige Überzugsmittel, insbesondere zum Wirbelsintern, auf der Grundlage von Gemischen aus einem Epoxiharz und einem festen Härter.

Es sind bereits aus einem pulverförmigen Epoxiharz und einem Härter bestehende Überzugsmittel bekannt. Weiterhin sind Überzugsmittel aus Epoxiharzen und Polyvinylacetalharzen sowie Überzugsmittel aus Epoxiharzen und Acrylatharzen bekannt. Diese bekannten Überzugsmittel ergeben Überzüge, die eine raue Oberfläche aufweisen und deren Beständigkeit gegen Lösungsmittel zu wünschen übrigläßt.

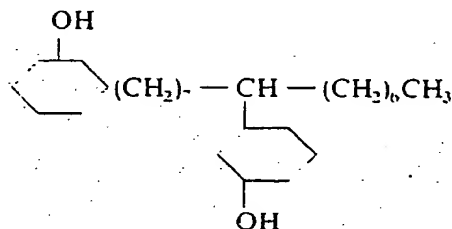
Es hat sich nun unerwarteterweise herausgestellt, daß ein aus dem Reaktionsprodukt eines Epoxyharzes, eines festen Härters, eines Polyvinylacetalharzes sowie eines Polyacrylatharzes bestehender Überzug eines Metallteiles eine gute dielektrische Festigkeit, ausgezeichnete Beständigkeit gegen Lösungsmittel, gleichmäßige Stärke sowie gute Abrieb- und Schlagfestigkeit aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind daher hitzehärtende pulverförmige Überzugsmittel, insbesondere zum Würfelnintern, auf der Grundlage von Gemischen aus einem Epoxyharz und einem festen Härter, die

dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich ein Polyvinylacetalharz und ein Polyacrylatharz enthalten. Insbesondere enthalten die Überzugsmittel nach der Erfindung neben dem Härter ein Gemisch aus 25 bis 94⁰ %, vorzugsweise 65 bis 85⁰ % Epoxyharz 1 bis 25⁰ %, vorzugsweise 4 bis 10⁰ % Polyvinylacetalharz und 5 bis 70⁰ %, vorzugsweise 10 bis 25⁰ % Polyacrylatharz. Vorzugsweise bestehen die Überzugsmittel nach der Erfindung aus dem pulverförmigen Gemisch des Härters mit der vermahlenden Schmelzmischung aus Epoxyharz, Polyvinylacetalharz und Polyacrylatharz.

Für die Überzugsmittel nach der Erfindung werden bekannte Epoxyharze mit mehr als einer Epoxydgruppe, z. B. zwischen 1 und 2 oder mehr Epoxydgruppen je Molekül, verwendet, die durch Umsetzung eines mehrwertigen Phenols, z. B. Hydrochinon, Resorcin, und Kondensationsprodukten der Phenole mit Ketonen, z. B. Bis-(4-oxyphehyl)-2,2-propan, mit Epichlorhydrin hergestellt worden sind.

Ein anderes Epoxyharz, das für das Überzugsmittel nach der Erfindung verwendbar ist, ist der Abkömmling einer Mischung von Poly-(oxyphenyl)-penta-dekanen, deren wesentlicher Bestandteil die folgende Formel hat:



Die nachstehende Tabelle gibt eine Reihe von handelsüblichen Epoxyharzen an, die für die Ausführungsbeispiele verwendet wurden und die die Zusammensetzung der Formel haben.

Tabelle I

Epoxyäquivalent	Angenähertes Esterifizierungs- äquivalent	Schmelzpunkt in °C
450 bis 525	130	64 bis 76
905 bis 985	175	97 bis 103
1600 bis 1900	190	127 bis 133
2400 bis 4000	200	145 bis 155

Diese komplexen Harze enthalten Epoxygruppen oder Epoxy- und Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen und besitzen gewöhnlich keine weiteren funktionellen Gruppen, z. B. basische oder saure Reste. Zur Härtung ist der Zusatz eines Härters erforderlich.

Das für das Überzugsmittel nach der Erfindung verwendete Polyvinylacetalharz kann nach den üblichen Verfahren aus Polyvinylacetat durch Hydrolyse hergestellt werden, an die sich eine Umsetzung mit Aldehyd zur Bildung des Acetals anschließt. Diese Verfahren sind bekannt. Die Polyvinylacetale werden gewöhnlich mit den niederen Aldehyden, z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, gebildet, so daß Polyvinylformal, Polyvinylacetal und Polyvinylbutyral entstehen. Polyvinylformal und Polyvinylbutyral sind die bekanntesten handelsüblichen

Polyvinylacetalharze und werden bevorzugt für die Mittel der Erfindung verwendet.

Das verwendete Polyacrylatharz kann ein beliebiges Polymerisat oder Mischpolymerisat von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, z. B. Methacrylat, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Äthylmethacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Butylmethacrylat und Isobutylmethacrylat, sein. Diese Verbindungen können beispielsweise durch Veresterung der Acrylsäuren und Polymerisation der Ester nach den bekannten und üblichen Verfahren hergestellt werden.

Die Überzugsmittel nach der Erfindung besitzen neben dem Härter annähernd die nachstehend angegebene Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

Epoxyharz	25 bis 94° ₀ , bevorzugt 65 bis 86° ₀
Polyvinylacetalharz	1 bis 25° ₀ , bevorzugt 4 bis 10° ₀
Polyacrylatharz	5 bis 70° ₀ , bevorzugt 10 bis 25° ₀

Die folgenden Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Überzugsmittel ergaben feste, zähe, wärmegehärtete Schutzüberzüge für Metallteile, welche durch eine ausgezeichnete Festigkeit gegen Lösungsmittel, gute mechanische Festigkeit gegen Abrieb und Aufschlag und hervorragende elektrische Isolationsfähigkeit gekennzeichnet sind, und dadurch zur Isolierung von Hochspannungsgeräten bestens geeignet sind. Das Überzugsmittel nach Beispiel I wird besonders bevorzugt. Die Zahl in Klammern, welche in den Beispielen nach dem Epoxyharz angegeben ist, gibt das Epoxyäquivalent an.

Beispiel I

Epoxyharz (905 bis 985)	75,5 ⁰ o
Polyvinylformal	5,6 ⁰ o
Polybutylacrylat	18,9 ⁰ o

Dieses Überzugsmittel, dem annähernd 3⁰ o Dicyandiamid als Härter und eine geringe Menge kolloidalen SiO₂ beigegeben wurde, so daß es durch Wirbelsintern aufgetragen werden konnte, ergab nach Aufbringen auf eine Metalltafel einen außergewöhnlich befriedigenden Überzug mit einer dielektrischen Festigkeit von 1100 V je 0,1 mm bei einer Dicke von 0,225 mm.

Beispiel II

Epoxyharz (1600 bis 1900)	92,0 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	5,7 ⁰ o
Polyvinylformal	2,3 ⁰ o

Beispiel III

Epoxyharz (1600 bis 1900)	35,8 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	53,5 ⁰ o
Polyvinylformal	7,1 ⁰ o

Beispiel IV

Epoxyharz (905 bis 985)	86,0 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	5,4 ⁰ o
Polyvinylformal	8,6 ⁰ o

Beispiel V

Epoxyharz (1600 bis 1900)	34,8 ⁰ o
Epoxyharz (905 bis 985)	34,8 ⁰ o
Polyvinylbutyral	17,4 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	13,0 ⁰ o

Beispiel VI

Epoxyharz (905 bis 985)	78,5 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	19,6 ⁰ o
Polyvinylformal	1,9 ⁰ o

Beispiel VII

Epoxyharz (450 bis 525)	69,6 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	17,4 ⁰ o
Polyvinylformal	13,0 ⁰ o

Beispiel VIII

Epoxyharz (1600 bis 1900)	55,5 ⁰ o
Epoxyharz (420)	18,5 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	18,5 ⁰ o
Polyvinylformal	7,5 ⁰ o

Beispiel IX

Epoxyharz (905 bis 985, ölmofifiziert)	37,0 ⁰ o
Epoxyharz (905 bis 985)	37,0 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	18,5 ⁰ o
Polyvinylformal	7,5 ⁰ o

Beispiel X

Epoxyharz (905 bis 985)	74,0 ⁰ o
Polybutylmethacrylat	18,5 ⁰ o
Polyvinylformal	7,5 ⁰ o

Beispiel XI

Epoxyharz (905 bis 985)	74,0 ⁰ o
Polyäthylmethacrylat	18,5 ⁰ o
Polyvinylbutyral	7,5 ⁰ o

Beispiel XII

Die Zusammensetzung ist die gleiche wie im Beispiel XI, mit dem Unterschied, daß das Polyäthylmethacrylat durch Polymethylmethacrylat ersetzt wurde.

Beispiel XIII

Die Zusammensetzung ist die gleiche wie im Beispiel XI, mit dem Unterschied, daß das Polyäthylmethacrylat durch Polyisobutylacrylat ersetzt wurde.

Beispiel XIV

Die Zusammensetzung ist die gleiche wie im Beispiel XI, mit dem Unterschied, daß das Polyäthylmethacrylat durch ein Mischpolymerisat aus Butylmethacrylat und Isobutylmethacrylat ersetzt wurde.

Viele der angegebenen Zusammensetzungen wurden durch Zusätze von geringen Mengen an Farbstoffen abgewandelt. Man hat festgestellt, daß es für die Einverleibung des Farbstoffes zu empfehlen ist, eine kleine Menge eines flüssigen Epoxyharzes zur Herstellung einer konzentrierten Farbstoffpaste zu verwenden und dann die Paste den übrigen Bestandteilen hinzuzufügen. Außerdem wurde, wie bereits erwähnt, eine kleine Menge eines anorganischen, neutralen Füllstoffes, z. B. kolloidales Siliciumdioxid, in vielen der genannten Zusammensetzungen verwendet, damit die bestmögliche Auftragung in einem Fließbett gewährleistet ist. Als Härter hat sich Dicyandiamid in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Epoxyharzgehalt, für die angegebenen Zusammensetzungen besonders bewährt. Es können indessen auch andere Härter, z. B. Anhydrid-Katalysatoren, wie Maleinsäureanhydrid, Chlorendianhydrid und Pyromellitsäuredianhydrid; aminartige Härter für Epoxyharze, z. B. p,p'-Methylenanilin, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Piperidin, u. a. m., und Härter wie Bortrifluoridamin-Komplexe verwendet werden. Die Menge des verwendeten Härters ist sehr unterschiedlich und hängt von dem Äquivalentgewicht und der chemischen Aktivität des jeweiligen Härters ab.

Bei einem typischen Beispiel wurden die drei Hauptbestandteile, welche fest sind, entweder einzeln oder gemeinsam in eine Zwei-Walzen-Mühle oder ein Mischgerät, das auf etwa 120°C erwärmt worden war, gegeben und dort fortdauernd bearbeitet, so daß die Bestandteile zu einer homogenen Masse vermischt wurden. In den Fällen, in denen ein Farbstoff verwendet wurde, wurde der Farbstoff in der Form einer Paste, welche aus Vermischen mit einem flüssigen Epoxyharz hergestellt wurde, in die Harzmischung von diesem Zustand eingeführt und durch die Mühle oder das Mischgerät mit ihr vermischt. Die entstandene Schmelze wurde nachfolgend auf Zimmertemperatur abgekühlt und zerstoßen, so daß man einen Stoff mit kleiner Korngröße erhielt. Der Härter, z. B. Dicyandiamid, wurde dem zerstoßenen Harz dann in Pulverform zugesetzt, und die vereinigten Stoffe wurden gemischt und mit Hilfe einer Mahlvorrichtung zu einem feinen Pulver vermahlen. In diesem Zustand wurde ein neutraler Füllstoff, z. B. kolloidales Siliciumdioxid, zugesetzt. Das pulverförmige Überzugsmittel wurde dann nach den bekannten Verfahren in die Form eines Fließbettes gebracht, und ein Metallteil, der auf etwa 200°C vorgewärmt wurde, wurde in diese Masse getaucht.

Nachdem er je nach gewünschter Dicke des Überzugs mehr oder weniger lang im Fließbett war, wurde der überzogene Metallteil herausgenommen und in einen Ofen von annähernd 200°C gegeben, bis die Härtung abgeschlossen war (gewöhnlich etwa 10 Minuten).

Es wurden Prüfungen vorgenommen, bei denen das Überzugsmittel nach Beispiel I mit Überzugsmitteln verglichen wurde, die (a) aus Epoxyharz allein, (b) aus einem Gemisch aus Epoxyharz und 11% Polyvinylformal und (c) aus einem Gemisch aus Epoxyharz und 20% Polybutylacrylat bestanden. In allen Überzugsmitteln wurde das gleiche Epoxyharz verwendet. Jedes Überzugsmittel enthielt etwa 4 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf den Epoxyharzgehalt, Dicyandiamid und eine kleine Beimengung kolloidales Siliciumdioxid (weniger als 3% des Gesamtgewichtes), um es für die Verwendung im Fließbett geeignet zu machen.

Die zu prüfenden Überzugsmittel wurden pulverisiert und dann im Fließbett unter gleichen Bedingungen auf Stahltafeln aufgetragen, so daß ein Überzug von 0,25 mm gebildet wurde. Es stellte sich heraus, daß das Überzugsmittel nach Beispiel I einen wesentlich gleichmäßigeren und glatteren Überzug als irgendein anderes Überzugsmittel lieferte. Das Überzugsmittel (b) ohne Polyacrylat lieferte den äußerlich ungünstigsten Überzug, der durch eine außerordentlich unebene und ungleichmäßig starke Oberfläche gekennzeichnet war.

Zur Prüfung der Beständigkeit gegen Lösungsmittel wurden die Proben eine Woche lang in eine 50:50-Mischung aus Äthylacetat und Benzol getaucht und dann getrocknet. Das Überzugsmittel nach Beispiel I lieferte den einzigen Überzug, der überwiegend frei von Adern, Blasen und aufgeworfenen Stellen war, welche die Überzüge aus den anderen Massen kennzeichneten. Bei dieser Prüfung lieferte das Überzugsmittel (c) ohne Polyvinylacetal das schlechteste Ergebnis.

Proben wurden unter Verwendung einer 1,6 mm starken Kugel, die mit 1550 g belastet war, auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen mechanischen Abrieb geprüft. Bei dieser Prüfung zählte man die Striche,

welche die Kugel auf der überzogenen Tafel ausführte, ehe diese bis auf das Metall abgerieben war, was durch Schließen eines elektrischen Stromkreises nachgewiesen wurde. Der Überzug nach Beispiel I widerstand 3000 Strichen, der Überzug (c) 1500 Strichen, der Überzug (b) 600 Strichen und der Überzug (a) ebenfalls 600 Strichen, womit die Überlegenheit des Überzugsmittels nach der Erfindung eindeutig erwiesen ist.

Bei Schlagprüfungen stellt man fest, daß der Überzug nach der Erfindung an der Aufschlagsfläche nicht wie alle anderen Überzüge abgestoßen war. Zur Überprüfung benutzte man ein Fallgewicht von etwa 5 kg mit einer 12,7 mm großen, kugelförmigen Aufschlagsfläche. Das Gewicht wurde auf eine Höhe von 25,4 bis 43,2 cm gehoben und fallen gelassen. Der Überzug (a) zeigte bei dieser Prüfung die schlechtesten Ergebnisse, d. h., der Überzug löste sich in unmittelbarer Nähe der Aufschlagsfläche.

Wie bereits angeführt, liefert das Überzugsmittel besonders gute Überzüge, wenn es durch Wirbelsintern aufgetragen wird. Die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt, und es lassen sich gute Ergebnisse auf beliebigen Unterlagen mit Hilfe anderer bekannter Verfahren erzielen.

Patentansprüche:

1. Hitzehärtende, pulverförmige Überzugsmittel insbesondere zum Wirbelsintern, auf der Grundlage von Gemischen aus einem Epoxyharz und einem festen Härter, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Polyvinylacetalharz und ein Polyacrylatharz enthalten.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Härter ein Gemisch aus 25 bis 94%, vorzugsweise 65 bis 85% Epoxyharz, 1 bis 25%, vorzugsweise 4 bis 10% Polyvinylacetalharz und 5 bis 70%, vorzugsweise 10 bis 25% Polyacrylatharz enthalten.

3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus dem pulverförmigen Gemisch des Härters mit der vermahlene Schmelzmischung aus Epoxyharz, Polyvinylacetalharz und Polyacrylatharz bestehen.